

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月24日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/060981 A1(51) 国際特許分類⁷:

H01L 21/322

(72) 発明者; および

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/00139

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉田 博
(YOSHIDA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒666-0111 兵庫県川西
市大和東2-8 2-4 Hyogo (JP).

(22) 国際出願日:

2003年1月9日 (09.01.2003)

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI,Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈
川県横浜市磯子区中原4-2 6-3 2-2 1 1 西特
許事務所 Kanagawa (JP).

(25) 国際出願の言語:

日本語

(81) 指定国(国内): KR, US.

(26) 国際公開の言語:

日本語

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

(30) 優先権データ:

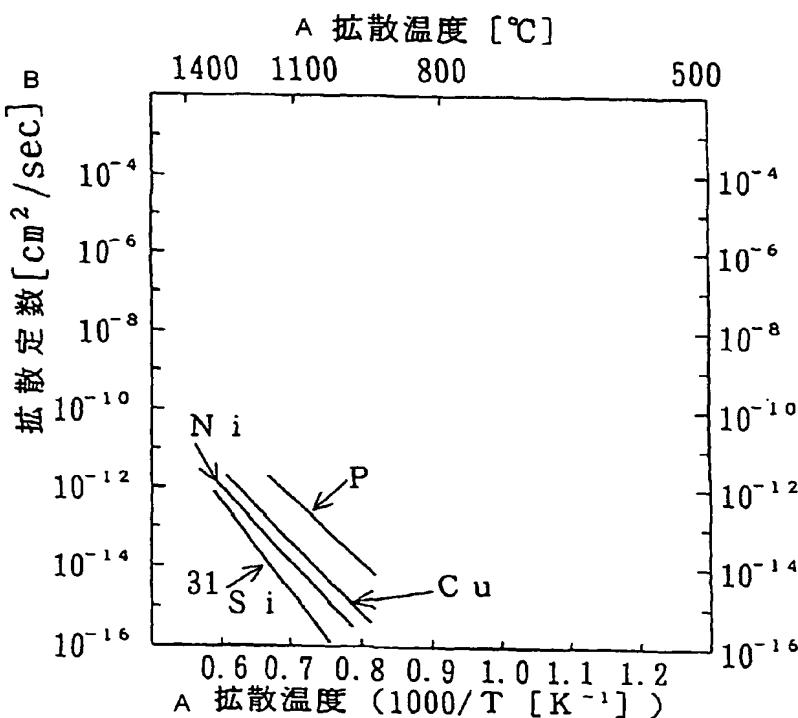
特願2002-003896 2002年1月10日 (10.01.2002) JP

添付公開書類:
— 國際調査報告書

[統葉有]

(54) Title: METHOD FOR GETTERING TRANSITION METAL IMPURITIES IN SILICON CRYSTAL

(54) 発明の名称: シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法



A...DIFFUSION TEMPERATURE

B...DIFFUSION CONSTANT

(57) Abstract: Conventionally, it has been difficult to produce a silicon semiconductor device of a silicon crystal completely free of transition metal impurities diffusing ultrafast and having deep impurity levels. In a method for gettering transition metal impurities diffusing in a silicon crystal ultrafast and having deep impurities levels, silicon is simultaneously doped with two kind of impurities, oxygen and carbon, and the silicon is thermally annealed. Thereby an impurity composite of transition metal impurity atoms, C, and O is precipitated in the silicon crystal to confine the transition metal impurities in the silicon crystal. As a result ultrafast diffusion of the transition metal impurities is prevented and the deep impurities levels of the transition metal impurities are electrically inactivated. Thus, a silicon semiconductor device free of influence of the transition metal impurities such as Co, Ni, Cu mixed during the silicon single crystal production process and Cu mixed during the Cu interconnection formation can be manufactured.

[統葉有]

WO 03/060981 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

従来の技術では、超高速で拡散し、しかも、深い不純物準位を持つ遷移金属不純物をシリコン結晶中から完全に無くしてシリコン半導体デバイスを作製することは困難であった。

シリコン結晶中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物のゲッタリング方法において、酸素および炭素の二種類の不純物をシリコンに同時ドープした後、熱アニールすることにより、遷移金属不純物原子とCおよびOとの不純物複合体をシリコン結晶中に析出させて遷移金属不純物をシリコン結晶中に閉じ込めることにより、シリコン結晶中の遷移金属不純物の超高速拡散を防止し、かつ遷移金属不純物による深い不純物準位を電気的に不活性化する。これにより、シリコン単結晶製造工程中に混入するCo、Ni、Cuなど、またはCu配線時に混入するCuなどの遷移金属不純物の影響を受けないシリコン半導体デバイスを作製することができる。

明 細 書

1 シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法

技術分野

本発明は、シリコン単結晶の製造工程中に原料物質から溶解して混入して固溶するCo、Ni、Cuなど、またはCu配線時にシリコンウェハに混入するCuなどの遷移金属不純物を不活性化して、深い不純物準位のない安定なシリコン半導体デバイスを作製する方法に関する。

背景技術

10 シリコン半導体デバイスは、超微細加工技術による高集積化により現在の情報化社会を支えている。現在、シリコン半導体デバイスのさらなる高速化と高集積化が求められ、配線による接触抵抗がこれらのデバイスの動作の限界を支配するようになってきた。

15 高集積シリコン半導体デバイスの配線材料は、従来、アルミニウム細線が用いられていた。しかし、シリコン半導体デバイスの高集積化と超微細化に伴う細線化による抵抗増大や接触抵抗による発熱がデバイスの寿命を短くし、高集積化の妨げとなってきた。このため、銅(Cu)細線を用いて低抵抗化する技術が開発され、実際に一部のCPUにおいて銅細線が使用されている。

20 半導体製造プロセスやリソグラフィー技術を使う配線加工中にシリコンとCu細線との接触面を通してシリコンデバイス中に拡散により混入するCu原子は、

1 シリコン結晶のバンドギャップ中に深い不純物準位を作り、しかも、超高速で拡散するため、シリコン結晶の方々に深い不純物準位が存在して、キャリア・キラーや絶縁破壊の原因となっている。このような理由により、Cu細線を用いたデバイスの歩留まりが悪いのが現状である。

5 さらに、チョクラルスキー引き上げ法などによるシリコン単結晶製造工程中に原料物質から混入して固溶する遷移金属不純物、特にCo、Ni、またはCuはデバイスのサイズが大きい場合には問題とならないが、高密度化のために超微細化されるにしたがって、少量の遷移金属不純物の存在がデバイスの質と歩留まりに大きく影響を与えていているのが現状である。

10 このため、デバイス加工するウエハーの中に含まれるキャリアーキラーとなる遷移金属不純物を除去したり、デバイス加工に用いる表面から離れた位置に閉じ込めて熱処理やデバイス加工中に動かないようにする方法、すなわちゲッタリングと称される方法が採用されている（例えば、特許文献1，2，3）。

特許文献1 特開平10-303430号公報

15 特許文献2 特開2001-250957号公報

特許文献3 特開2001-274405号公報

しかし、従来の技術では、超高速で拡散し、しかも、深い不純物準位を持つ遷移金属不純物を完全に無くしてデバイスを作製することは困難であった。シリコン半導体デバイス製造プロセスにおいて、これらを解決することが、デバイスの20 高集積化と高速化において不可欠の要素となっている。

1 本発明は、シリコンウェハ中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位
を作る遷移金属不純物、特に、室温で超高速拡散するC o、N i、またはC uの
ゲッタリング方法において、酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物をシリコンに同時ドープした後、熱アニールすることにより、シリコン結晶中の特定
5 の原子位置にC およびOと遷移金属不純物からなる不純物複合体を形成させることにより、遷移金属不純物の影響を受けないシリコン半導体デバイスを作製する方法を基本とする。

このように、不純物複合体を形成することによる化学結合エネルギーを利用して、遷移金属不純物を不純物複合体に閉じこめ、しかも、遷移金属不純物による
10 深い不純物準位を電気的に不活性化することができる。したがって、シリコン単結晶製造工程中に混入するC o、N i、またはC uなどやC u配線時に混入するC uなどの遷移金属不純物の存在する場合においてもバンドギャップ中に深い不純物準位の存在しないシリコン半導体デバイスを作製することができる。

すなわち、本発明は、シリコン結晶中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物のゲッタリング方法において、酸素（O）および炭素（C）の二種類の不純物をシリコンに同時ドープした後、熱アニールすることにより、遷移金属不純物原子とC およびOとの不純物複合体をシリコン結晶中に析出させて遷移金属不純物をシリコン結晶中に閉じ込めてことにより、シリコン結晶中の遷移金属不純物の超高速拡散を防止し、かつ遷移金属不純物による深
20 い不純物準位を電気的に不活性化することを特徴とするシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法である。

また、本発明は、遷移金属不純物は、シリコン単結晶の製造工程中に原料物質

1 から混入するCo、Ni、またはCu不純物、またはCu配線時に混入するCu
不純物であることを特徴とする上記のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタ
リング方法である。

また、本発明は、チョクラルスキーキー引き上げ法によるシリコン単結晶成長中に
5 シリコン融液に、自然に酸素(O)および人為的に炭素(C)の二種類、あるいは
人為的に酸素(O)および炭素(C)の二種類の不純物を同時ドープすること
を特徴とする上記のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法である。

また、本発明は、酸素イオンおよび炭素イオンをイオン注入することにより、
人為的に酸素(O)および炭素(C)の二種類の不純物をシリコンウェハに同時
10 ドープすることを特徴とする上記のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリ
ング方法である。

シリコン結晶中において格子間位置を通って超高速拡散する遷移金属、特に、
Co、Ni、またはCu不純物はバンドギャップ中に深い不純物準位を形成し、
p型およびn型シリコン結晶のアクセプターやドナーからのキャリアーを捕獲し
15 て、デバイスとしての機能を著しく低下させる。

例えば、低抵抗n型シリコン単結晶からなるウェーハ(1Ωcm)にCuが拡
散した状態を形成するためにCuをイオン注入により $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープす
るとバンドギャップ中にCuドープによる深い不純物準位が形成され、高抵抗化
(10KΩcm)する。また、CuやNiの拡散係数を測定すると、第1図に示
20 すように、シリコン結晶中のSi原子や、シリコン結晶中のpドナー不純物と比
較して約10桁以上の超高速で拡散することが明らかである。第1図には、比較
のためにシリコン結晶中のSi原子およびシリコン結晶中のドナー不純物の拡散

1 係数の温度依存性も示している。

このことから、シリコン単結晶中にドープしたCuはバンドギャップ中に深い不純物準位を形成し、しかも、超高速で拡散していることが明らかとなった。実験からシリコン結晶中のCu不純物の拡散障壁は0.18～0.35eVと極めて浅く室温でも拡散することができる事が明らかとなった。

図面の簡単な説明

第1図は、シリコン結晶中のNiおよびCuの拡散係数の温度依存性を示すグラフである。第2図は、チョクラルスキー結晶成長法で製造したシリコン結晶におけるC-O不純物複合体の構造を示す模式図である。第3図は、実験的にEXAFS法を用いて決定したシリコン結晶中のCu-O-C不純物複合体の構造を示す模式図である。第4図は、シリコン結晶中のCu不純物の深い不純物準位(a)が、Cu-O-C不純物複合体を形成することにより、価電子帯中の結合状態と伝導帯中の反結合状態に分裂して、バンドギャップ中の深い不純物準位が消失し、Cu-O-C不純物準位(b)となる関係を示す説明図である。第5図は、C原子およびO原子を同時ドープした後、350°Cで熱アニールした後の、シリコン結晶中のNiおよびCuの拡散係数の温度依存性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明は、シリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング法において、酸素(O)および炭素(C)の二種類の不純物をシリコンに同時ドープした後、熱アニールすることを特徴とする。

1 同時ドープは、ウエハを作る前のチョクラルスキー引上げ法でシリコン結晶を作るとときにシリコン融液の中に酸素や炭素を入れる方法を採用できる。通常、酸素は空气中から自然に入るが、濃度をコントロールする必要があり、酸素 (O) および炭素 (C) を人為的に同時ドープして濃度を制御する。また、シリコウエハに対して酸素 (O) および炭素 (C) をイオン注入により人為的に同時ドープすることができる。同時ドープした酸素 (O) および炭素 (C) の濃度は遷移金属不純物濃度以上、例えば、 10^{15} cm^{-3} から 10^{19} cm^{-3} 程度とすればよい。

シリコン結晶の Si 置換位置に人為的に炭素 (C) 原子をドープすると、シリコン原子 (Si) の原子半径と比べて炭素原子 (C) の原子半径が小さいため、長距離力の歪場が形成される。チョクラルスキー結晶成長法によりシリコン結晶中に自然にドープされた酸素 (O) や人為的にドープした酸素 (O) あるいはイオン注入法により人為的にドープした酸素 (O) はシリコンボンドの格子間位置に入る。

次に、ドープされた C および O の二種類の不純物を含むシリコン結晶を熱アニールする。熱アニールは、例えば、電気加熱炉中にシリコンウエハを配置し、窒素ガスやアルゴンガス雰囲気中で 250 °C 以上、好ましくは 350 ~ 500 °C 程度、10 分 ~ 2 時間程度加熱することにより行う。熱アニールにより、第 2 図に示すように、シリコンボンドの格子間位置に入った O 原子は Si 置換位置における C 原子による長距離力の歪場のために O 原子は C 原子の周辺に集まってくる。

C 原子は格子間ボンドの中心位置にある。

同時に、長距離力の C 原子の歪場により遷移金属不純物原子を C 原子に弱く引きつけて、C 原子のまわりに熱アニールにより集めた O 原子との不純物複合体を

1 形成させることにより、シリコン結晶中の特定の原子位置に遷移金属と C 原子および O 原子との不純物複合体を析出させる。実験的に EXAFS 法を用いて遷移金属を含む不純物複合体の構造を決定した結果、第 3 図に示すような構造配置を 5 していることが明らかになった。ここで、特定の原子位置とは、第 3 図に示すように、格子間位置であり、炭素 (C) の周辺で、しかも、酸素 (O) と強く結合し、化合物を作る位置である。

酸素 (O) および炭素 (C) の二種類の不純物と遷移金属不純物との複合体形成による化学結合エネルギーにより不純物複合体に遷移金属不純物を閉じこめ、しかも、遷移金属の 3 d 軌道と C 原子や O 原子の p 軌道との強い軌道混成により 10 、第 4 図を用いて説明するように、結合状態（価電子帯中）と反結合状態（伝導帯中）に分裂して深い不純物準位が消失し、電気的に不活性化することができる。

この系で Cu や Ni の拡散係数を測定すると、第 5 図に示すように、拡散係数が約 8 ~ 9 析低下し、ほとんど拡散しなくなっている。第 5 図は、比較のためにシリコン結晶中の Si 原子およびシリコン結晶中の P ドナー不純物の拡散係数の 15 温度依存性も示している。

本発明の方法によれば、シリコン半導体製造プロセスにおいて、デバイス製造過程での簡単な熱アニールにより、遷移金属不純物の電気的活性や超高速拡散を制御することができるので、シリコン半導体産業にとって高速化・省エネルギー化における大きな効果が期待される。

20 また、このような製造プロセス技術の応用は、シリコン結晶を使った全てのデバイスの高速化、高密度化、省エネルギー化に応用できるので、その適用範囲が極めて大きく、将来のシリコンデバイス製造技術にとって産業上不可欠な基本技

1 術要素の一つである。

(実施例)

実施例 1.

以下に、シリコン結晶における酸素 (O) および炭素 (C) の同時ドーピング
5 と熱アニールによる Cu 不純物の拡散防止と深い不純物準位の不活性化について
具体的に基づいて説明する。

チョクラルスキー引き上げ装置を用いて引き上げ法で結晶成長するときにシリ
コン融液に酸素 (O) および炭素 (C) を同時ドープした。これにより、酸素 (O)
および炭素 (C) を銅不純物濃度以上になるように $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 同時ド
10 プした低抵抗 n 型シリコン単結晶が得られた。この単結晶を加工したウェーハ
の電気抵抗率は $1 \Omega \text{ cm}$ であった。Cu 配線時に銅不純物が混入したウェーハの状
態と類似の状態とするために、このウェーハに Cu をイオン注入法により $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ドープした。さらに、このウェーハを電気炉中に配置し、アルゴンガス雰
囲気中で、 100°C 、 200°C 、 300°C 、 350°C 、 400°C 、 500°C の各
15 温度で 16 分間熱アニールした。

熱アニール後のウェーハの電気抵抗率を測ると、表 1 に示すとおり、 350°C 以上でアニールした場合は、ウェーハの電気抵抗率の $1 \Omega \text{ cm}$ とほとんど変わらなか
った。アニールしない場合 (表 1 のアニール温度 -) の抵抗率は 8569Ω
c m であった。このことから、酸素および炭素を同時にドープし、比較的低温で
20 热アニールすることにより Cu による深い不純物準位が消失したことが明らかに
なった。

1 (表 1)

5

アニール温度 (°C)	—	100	200	300	350	400	500
16分間アニールしたのちの抵抗率 ($\Omega \text{ cm}$)	8569	367	58.0	9.60	1.02	0.98	0.67

産業上の利用可能性

10 本発明は、シリコン半導体製造プロセスにおいて、デバイス製造過程での簡単な処理により、Co、Ni、またはCuなどの遷移金属不純物の深い不純物準位による電気的活性や超高速拡散を制御することができるので、シリコン半導体産業にとって高速化・省エネルギー化における大きな効果が期待され、シリコン半導体デバイスの高性能化を可能にする。

15

20

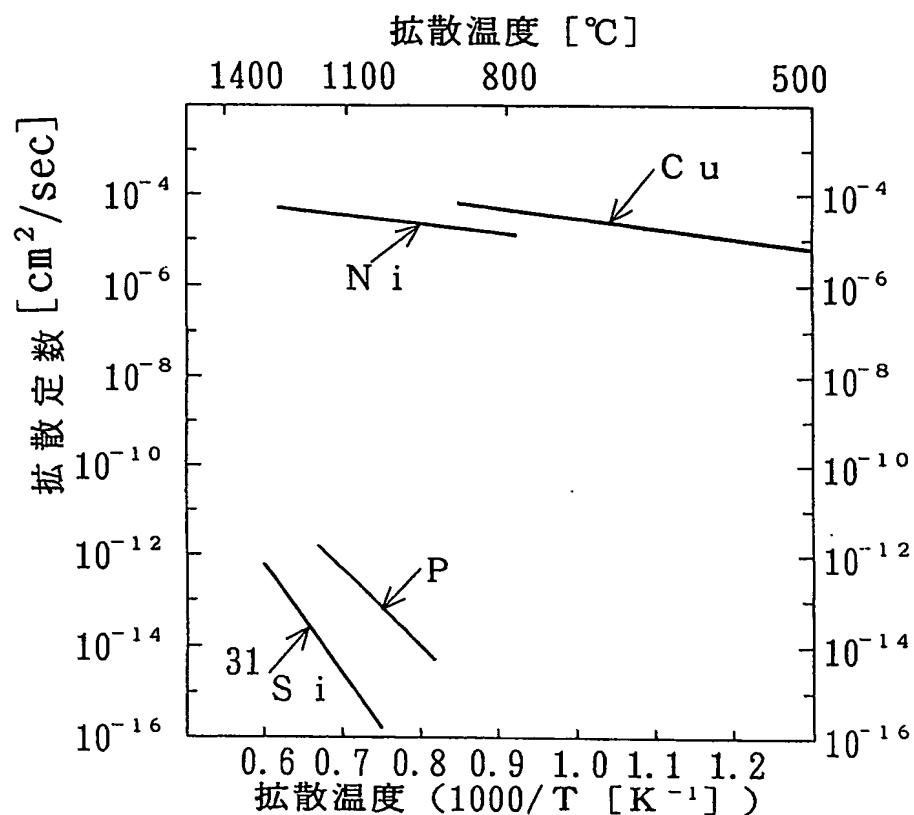
1

請 求 の 範 囲

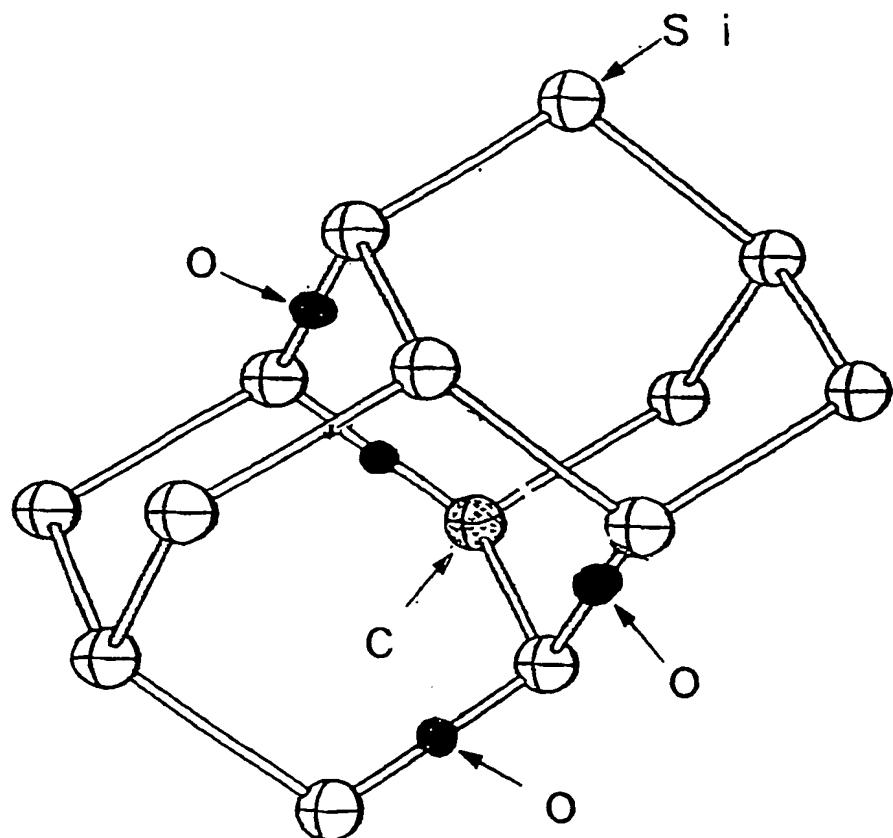
1. シリコン結晶中において超高速拡散し、しかも、深い不純物準位を作る遷移金属不純物のゲッタリング方法において、酸素 (O) および炭素 (C) の二種類の不純物をシリコンに同時ドープした後、熱アニールすることにより、遷移金属不純物原子と C および O との不純物複合体をシリコン結晶中に析出させて遷移金属不純物をシリコン結晶中に閉じ込めてことにより、シリコン結晶中の遷移金属不純物の超高速拡散を防止し、かつ遷移金属不純物による深い不純物準位を電気的に不活性化することを特徴とするシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。
10
2. 遷移金属不純物は、シリコン単結晶の製造工程中に原料物質から混入する Co、Ni、または Cu 不純物、または Cu 配線時に混入する Cu 不純物であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。
3. チョクラルスキー引き上げ法によるシリコン単結晶成長中にシリコン融液に、自然に酸素 (O) および人為的に炭素 (C) の二種類、あるいは人為的に酸素 (O) および炭素 (C) の二種類の不純物を同時ドープすることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。
15
4. 酸素イオンおよび炭素イオンをイオン注入することにより、人為的に酸素 (O) および炭素 (C) の二種類の不純物をシリコンウェハに同時ドープすることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載のシリコン結晶中の遷移金属不純物のゲッタリング方法。
20

1/5

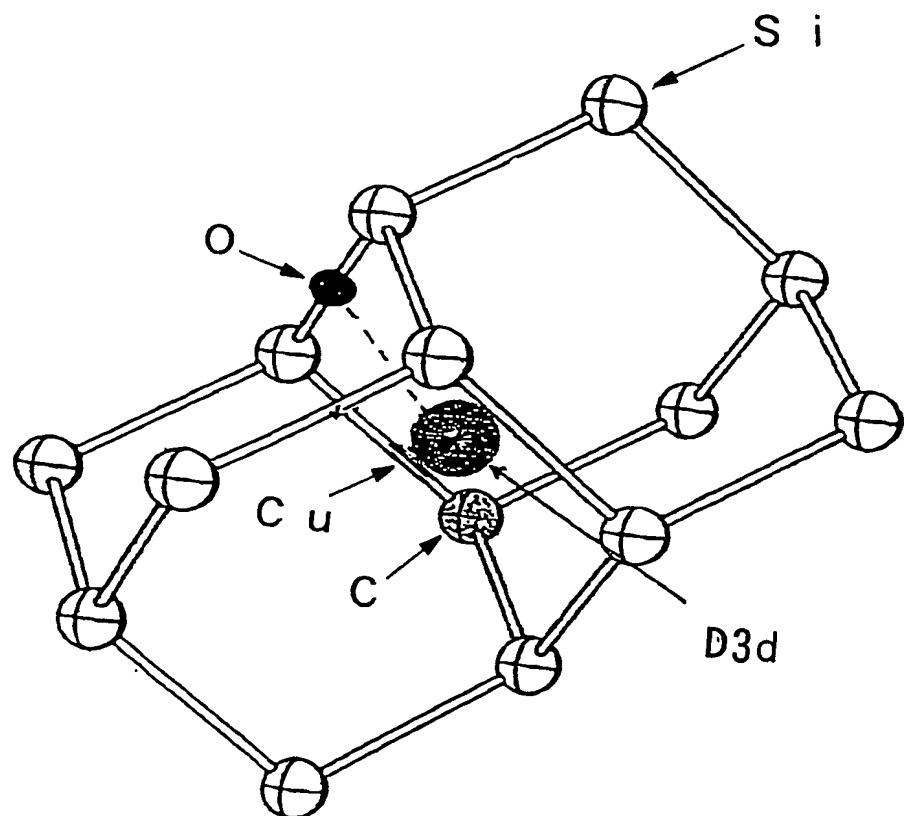
第1図



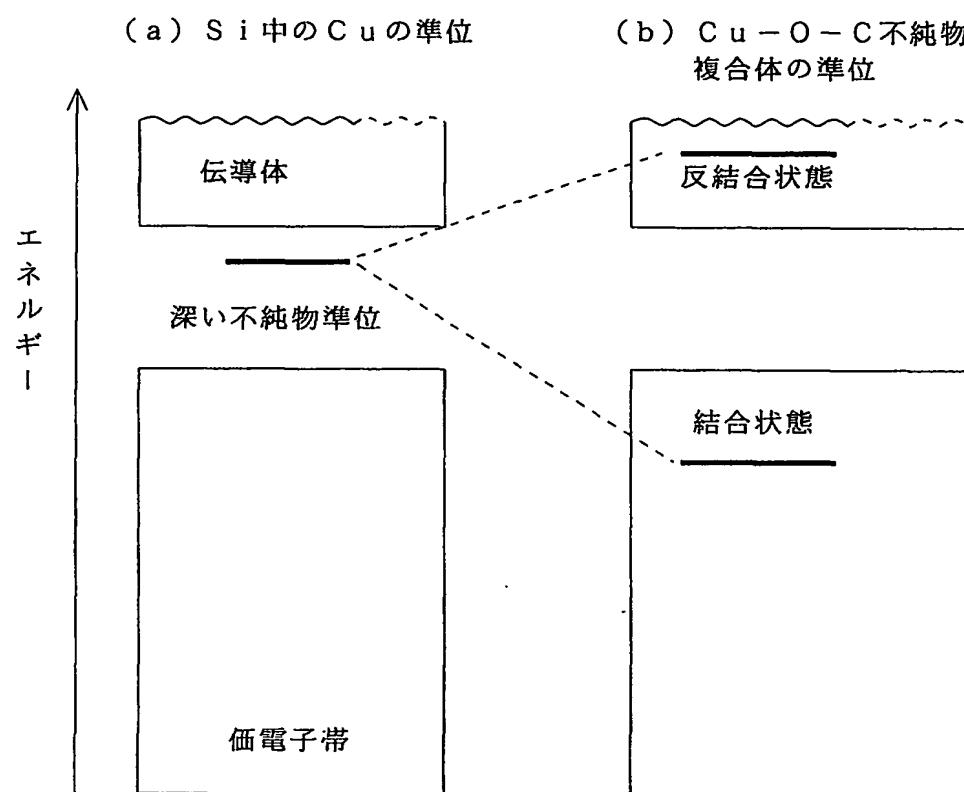
第 2 図



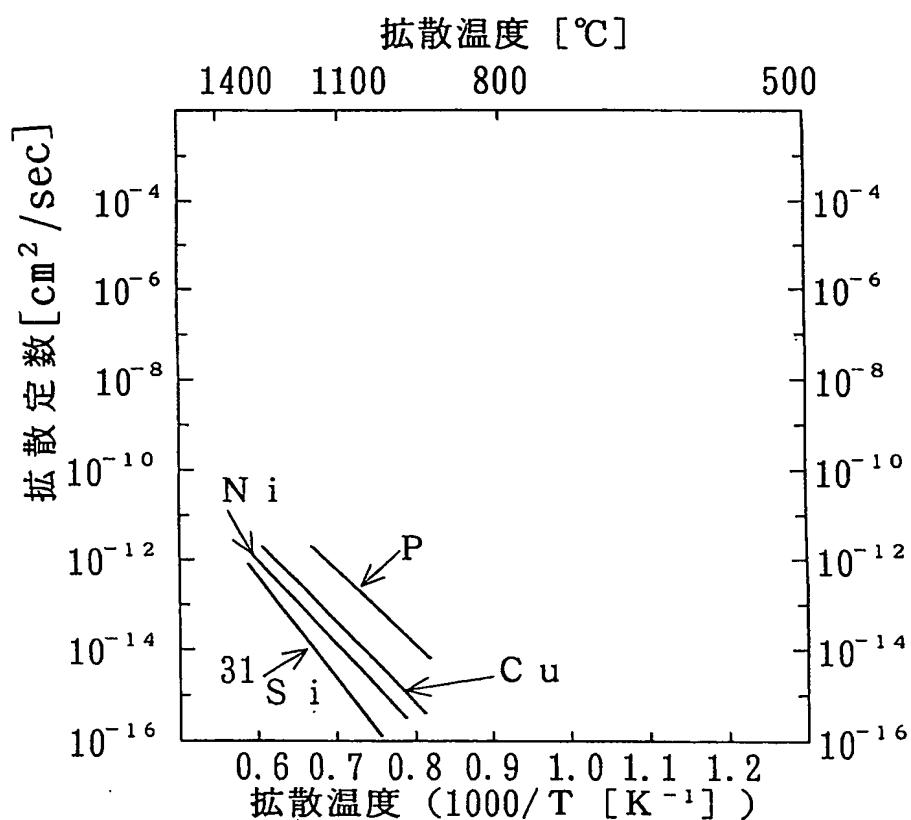
第3図



第4図



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/03/00139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01L21/322

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-204534 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 30 July, 1999 (30.07.99), Full text; Figs. 1 to 9 (Family: none)	1, 3
Y		2
X	EP 502471 A2 (FUJITSU LTD.), 09 September, 1992 (09.09.92), Full text; Figs. 1 to 17 & JP 4-283934 A Full text; Figs. 1 to 6 & JP 4-276627 A & JP 5-62984 A & US 5286658 A	1, 3
Y		2
X	JP 10-41311 A (Sony Corp.), 13 February, 1998 (13.02.98), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1, 4
Y		2

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 14 March, 2003 (14.03.03)	Date of mailing of the international search report 25 March, 2003 (25.03.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/03/00139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 419044 A1 (SHIN-ETSU ENGINEERING CO., LTD.), 27 March, 1991 (27.03.91), Full text & JP 3-80193 A Full text & US 5067989 A	2
Y	US 2001/0012686 A1 (NEC CORP.), 09 August, 2001 (09.08.01), Full text; Figs. 1 to 9 & JP 2001-217247 A Full text; Figs. 1 to 9	2
A	MADDALON-VINANTE, C. et al., "On the Origin of Internal Gettering Suppression in Low Carbon CZ Silicon, by Rapid Thermal Annealing", Journal of Electrochemical Society, February 1995, Vol.142, No.2, pages 560 to 564	1-4